

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010016758 A
 (43)Date of publication of application: 05.03.2001

(21)Application number: 1019990031842
 (22)Date of filing: 03.08.1999

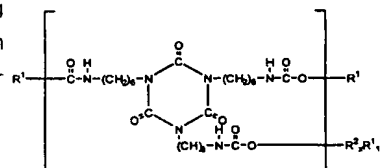
(71)Applicant: URAY CO., LTD.
 (72)Inventor: HWANG, GONG HYEON
 KIM, MYEONG HWA
 PARK, MIN BAE
 PARK, MYEONG SUK
 PARK, SEUNG HU
 SHIN, SEOK HO

(51)Int. Cl. C09D175/04
 C09D133/06
 C09D 5/18

(54) PHOTOCURABLE COATING COMPOSITION FOR PVC FLOOR MATERIAL BEING STRONG AGAINST LIGHT OF CIGARETTE AND USAGE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a radiation curable coating composition for a PVC floor material being strong against the light of a cigarette, which is excellent in strain-resistance, chemical-resistance, abrasion-resistance, and heat-resistance.



CONSTITUTION: The radiation curable coating composition comprises 40-60 wt% of radiation curable oligomers comprising urethane acrylate represented by the formula 1 and melamine acrylate, 10-15 wt% of reactive monomers having more than two functions, 20-35 wt% of a reactive diluent having single function to multi-function, 2-5 wt% of a photo initiator, and 1-5 wt% of additives containing an antioxidant and a quenching agent. In the formula, x is a real number of 0.1 to 0.5, R3 is hydrogen or methyl, n is an integer of 2 to 6, and m is an integer of 1 to 3.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (20020330)
 Patent registration number (1003440810000)
 Date of registration (20020628)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6
C09D 175/04
C09D 133/06

(45) 공고일자 2002년07월22일
(11) 등록번호 10-0344081
(24) 등록일자 2002년06월28일

(21) 출원번호 10-1999-0031842
(22) 출원일자 1999년08월03일

(65) 공개번호 특2001-0016758
(43) 공개일자 2001년03월05일

(73) 특허권자 주식회사 유레이
경기 화성군 정남면 관항리 245-1

(72) 발명자 황공현
서울특별시강남구일원동731한솔아파트201동103호
김명화
경기도군포시궁내동솔거아파트732동1701호
박민배
대전광역시서구월평3동다모아아파트103동1105호
박명숙
경기도화성군정남면신리214-6덕신희벨103동201호
신석호
서울특별시금천구시흥4동816-23
박승후
경기도용인시남사면원암리172

(74) 대리인 염승운
이철
이인실

심사관 : 주영식

(54) 내열성 및 내오염성이 우수한 P V C 바닥재용 광경화 코팅조성물 및 이의 사용방법

요약

본 발명은 내열성 및 내오염성이 우수한 PVC 바닥재용 광경화 코팅조성물 및 이의 사용방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 내열성, 부착성 및 내오염성이 우수한 신규한 지방족 고리 구조의 우레탄 아크릴레이트와 멜라민 아크릴레이트를 이용하여 제조된 담배불에 강한 PVC 바닥재용 광경화 코팅조성물 및 이의 사용방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라, 신규한 우레탄 아크릴레이트와 내열성이 우수한 멜라민 아크릴레이트와 난연성과 내열성을 갖는 반응성 모노머, 반응 희석제 등으로 광경화 코팅조성물을 제조하여 이를 이용해 PVC 바닥재를 제조하였을 경우, 상기 바닥재는 담배불과 같은 순간적 고온에서도 도막이 타지 않고 도막의 유연성이 큰 저하없이 내오염성, 내화확성, 내오염성, 내마모성, 내열

성 등이 우수하다.

색인어

우레탄 아크릴레이트, 멜라민 아크릴레이트, 반응성 모노머, 반응성 희석제, 내열성, 난연성, 광경화 코팅조성물

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내열성 및 내오염성이 우수한 PVC 바닥재용 광경화 코팅조성물 및 이의 사용방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 내열성, 부착성 및 내오염성이 우수한 바닥재를 제공할 수 있는 신규한 지방족 고리 구조의 우레탄 아크릴레이트와 멜라민 아크릴레이트를 이용하여 제조된 담배불에 강한 PVC 바닥재용 광경화 코팅조성물 및 이의 사용방법에 관한 것이다.

현재 폴리염화비닐(PVC)수지는 타 소재에 비하여 경량이며 가공성, 투명성이 우수하여 각종 가정용 또는 산업용 바닥재로서 널리 이용되고 있으나 이들의 표면은 내마모성, 내약품성, 내화학적, 내열성, 내후성이 떨어지고 가스제가 쉽게 표면으로 용출되어 오염물의 흡착이 쉬워지므로 단독으로는 사용상에 많은 한계를 지니고 있다.

따라서, PVC 바닥재 표면에는 일반적으로 지방족 고리구조의 우레탄 아크릴레이트를 주성분으로 하는 광경화형 코팅제를 이용하여 상온에서 자외선 경화시켜 내마모성, 내화학적, 내후성 등의 표면 물성을 개선시키는 방법이 사용되고 있으며, 이는 한국공개특허 제93-013027호 및 제98-075109호에 기재되어 있다. 또한, 한국특허 제184731호 및 미국특허 제5,703,109호에는, 기타 첨가제로서 대전방지제를 더욱 첨가하여 바닥재의 내오염성을 증가시키는 방법도 기재되어 있다.

그러나, 종래의 표면 보호 코팅으로는 PVC 바닥재에 담배불과 같은 순간적인 고온이 적용되었을 때, 도막이 심하게 손상되며, 외관이 검게 타고 오염물질이 쉽게 제거되지 않게 되어 미관과 내구성을 떨어뜨리는 문제점을 가지고 있다. 이는 온도에 따라 수축 팽창하여도 PVC층과의 부착을 유지시키기 위해 광경화 코팅 조성물을 유연성이 좋은 배합으로 구성시키고 이로 인해 상대적으로 가교화 밀도가 떨어져 담배불과 같은 순간적인 고온에서 도막이 쉽게 열화되고 그 열이 빠르게 PVC층에 전달 축적되기 때문이다.

그러나, 반대로 코팅 도막의 내열성을 증가시키기 위해 가교화 밀도를 증가시키면 도막의 심한 수축을 초래하여 부착력이 떨어지고 크랙이 발생하며 온도에 따라 PVC 바닥재의 변형이 심하게 나타나는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자는 연구를 거듭한 결과, 내열성, 부착성, 내오염성 등이 우수한 코팅조성물을 제조할 수 있는 신규한 지방족 고리구조의 우레탄 아크릴레이트를 제조할 수 있었고, 이것을 내열성이 뛰어난 멜라민 아크릴레이트와의 적절한 비율에 내열성이 우수하거나 난연성이 있는 반응성 모노머, 점도의 조절, 부착성 증가, 유연성 증가 등의 도막 세부 물성을 조절할 수 있는 반응성 희석제, 광개시제 및 기타 첨가제로 이루어진 광경화 코팅 조성물을 제조하여 PVC 바닥재에 코팅 처리한 후, 다양한 표면물성을 측정된 결과, 담배불에 노출시에도 도막의 손상이

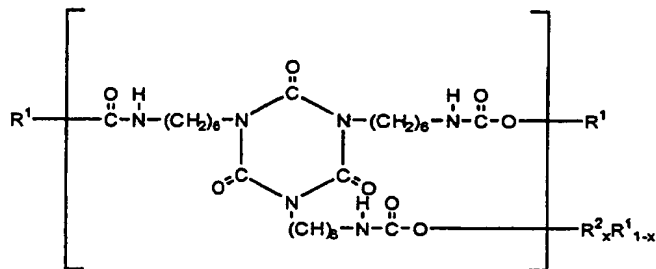
현저히 줄어들고 도막의 유연성을 유지하면서도 내오염성, 내마모성, 내화화성이 향상된 바닥재를 얻을 수 있었고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기 문제를 해결하고, 담배불과 같은 순간적 고온에도 내오염성, 내화학적, 내오염성, 내마모성, 내열성 등이 우수한 PVC 바닥재를 제공할 수 있는 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물을 제공하는데 있다.

또한 본 발명의 다른 목적은 상기 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물의 사용방법을 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 우레탄 아크릴레이트와 펄라민 아크릴레이트를 혼합한 광경화형 올리고머 40~60중량%, 내열성과 난연성을 갖는 이관능성 이상의 반응성 모노머 10~15중량%, 단관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 20~35중량%, 광개시제 2~5중량% 및 산화방지제 및 소광제 등을 포함하는 첨가제 1~5중량%로 구성된다.

화학식 1



여기서, x 는 0.1 내지 0.5 사이의 실수이고,

$$R^1 - \text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\overset{R^3}{|}}{\text{C}} - \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O} - \text{또는},$$
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^9)-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\left[\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_6\text{O}\right]_n \quad \text{이때,}$$
[illegible]

여기서, R^3 는 수소 또는 메틸기이고, n 은 2 내지 6의 정수이며, m 은 1 내지 3의 정수이다.

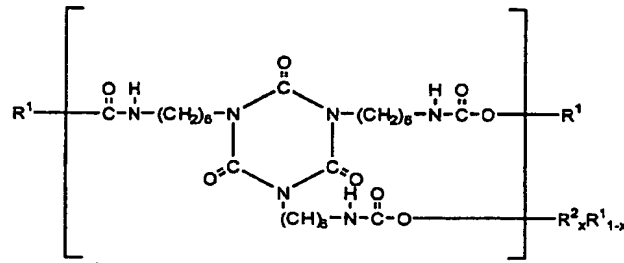
또한, 본 발명의 다른 목적은 달성하기 위한 사용방법은 PVC 바닥재의 최상층에 상기 본 발명에 따라 제조된 광경화 코팅 조성물을 20~50 μ m의 두께로 코팅시켜 사용하는 것으로 이루어진다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 내열성 및 난연성을 극대화시킨 광경화 코팅조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 우레탄 아크릴레이트와 멜라민 아크릴레이트를 혼합한 광경화형 올리고머 40~60중량%, 내열성과 난연성을 갖는 이관능성 이상의 반응성 모노머 10~15중량%, 점도의 조절, 부착성의 증가, 유연성의 증가 등의 도막 세부 물성을 조절할 수 있는 단관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 20~35중량%, 광개시제 2~5중량% 및 산화방지제 및 소광제 등을 포함하는 첨가제 1~5중량%로 구성된다.

화학식 1



여기서, x는 0.1 내지 0.5 사이의 실수이고,

R^1 은 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 또는,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{O}-$ 이며,

R^2 는 H 또는 CH_3 이며,

여기서, R^3 는 수소 또는 메틸기이고, n은 2 내지 6의 정수이며, m은 1 내지 3의 정수이다.

상기 R^1 인 단관능성 하이드록시 아크릴레이트로는, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타아크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 하이드록시펜틸 아크릴레이트, 하이드록시헥실 아크릴레이트 및 카프로락톤 변성 하이드록시 아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 그 중 하이드록시프로필 아크릴레이트 및 카프로락톤 변성 하이드록시 아크릴레이트가 가장 바람직하다.

또한, 상기 R^2 인 불소 함유 4차 암모늄염 하이드록시 메타아크릴레이트는, N,N-디메틸 에탄올 아민과 삼불소 초산을 1:1의 당량비로 -10~10℃에서 반응시킨 후, 이 반응물을 글리시딜 메타 아크릴레이트와 다시 1:1의 당량비로 30~60℃에서 반응시켜 제조된 N-(2-하이드록시에틸), (2-하이드록시-3-메타아크릴로일 옥시프로필), N,N-디메틸 암모늄 삼불소초산염이 바람직하고, 이것은 본 발명자들에 의해 출원된 한국특허출원 제97-66391호에 기재되어 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 우레탄 아크릴레이트는 삼관능성 아크릴레이트로 GPC로 측정한 수평균 분자량은 1500~3000정도이며, 2,000~6,000cps(25℃)의 점도를 가지며, PVC에 부착이 뛰어나고 내오염성과 내열성이 우수한 특성을 갖는다.

전술한 바와 같이, PVC 바닥재용 광경화 조성물을 제조하기 위해 내열성이 뛰어난 멜라민 아크릴레이트가 사용되는데, 이것은 저분자량의 멜라민과 하이드록시를 가지는 단관능성 아크릴레이트와의 반응에 의해 제조되며, 그 중 아크릴 관능기가 대략 4.5인 상품명 아티란 890(Actilane 890(Akcros사))이 가장 효과적으로 사용된다.

상기 우레탄 아크릴레이트와 멜라민 아크릴레이트의 혼합물인 광경화형 올리고머는 최종 코팅 조성물에 대하여 40~60중량%가 바람직한데, 40중량% 미만이면 경화속도가 느려서 전체적으로 담배불과 같은 순간적 고온에 대한 저항성 및 표면물성이 저하되며, 60중량%를 초과하면 순간적 고온에 대한 저항성은 높아지지만 점도가 높고 전체 조성물의 경도가 상승하여 수축이 높아지면서 크랙이 생긴다.

또한, 상기 우레탄 아크릴레이트 대 멜라민 아크릴레이트의 함량비는 중량비로 2:1~5:1가 바람직한데, 함량비가 2:1 미만이면 경화된 도막에서 크랙이 발생하기 쉬우며, 5:1을 초과하면 내열성이 떨어져 도막이 담배불과 같은 순간적 고온에 견디는 시간이 짧아진다.

또한, 본 발명에 사용되는 상기 내열성과 난연성을 가지는 이관능성 이상의 반응성 모노머는 에폭시레이트 테트라브로모 비스페놀 A 디아크릴레이트(TBrDDA), 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THICTA)와 유기 무기 복합체 형태의 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 모노머들을 하나 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 이 가운데, 유기-무기 복합체 형태의 물질로서는, 고리 구조의 2,2,4,4,6,6-헥사키스(2-하이드록시에틸메타아크릴레이트)시클로트리포스파젠, (트리플루오르에폭시)(2-하이드록시에틸메타아크릴레이트)시클로트리포스파젠, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르-1-펜톡시-(2-히드록시에틸메타아크릴레이트)시클로트리포스파젠 같은 불소로 치환된 포스파젠 아크릴레이트가 사용될 수 있으며, 또한, 아크릴 관능기를 갖는 실란 가교제인 3메타아크릴로일옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS)과 알콜에 분산된 10~20nm입자 크기의 콜로이드 실리카와의 가수분해 반응으로 얻어진 실란 변성 아크릴레이트가 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 내열성과 난연성을 갖는 반응성 모노머는 최종 코팅 조성물 기준으로 10~15중량%가 바람직하며, 10중량% 미만이면 담배불에 대한 저항성이 떨어지고, 15중량% 이상이면 가교 밀도가 높아져 경도가 높고 경화속도가 빠르며 담배불에 대한 저항성은 높으나 수축이 많이 생겨 도막이 쉽게 부러지고 부착이 떨어진다.

점도의 조절, 부착성 증가, 유연성 증가 등의 도막 세부 물성을 조절할 수 있는 단관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제(또는 물성 강화 모노머)로는 디펜타에리트올 헥사아크릴레이트(DPHA), 펜타에리트올 테트라 아크릴레이트(PETA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 에폭시레이트 트리메틸올프로판 프리아크릴레이트(TMPEOTA), 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 에폭시레이트 헥산디올 디아크릴레이트(HDEODA), 2-히드록시프로필 아크릴레이트(2-HPA), 이소보닐 아크릴레이트(PEGDA)로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 이 단관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제(또는 물성 강화 모노머)는 최종 코팅 조성물 기준으로 20~35중량%가 바람직하며, 20중량% 미만이면, 점도가 높아 도막의 물성 조절이 어렵고, 35중량% 미만이면 경화가 느리고 담배불에 대한 저항성이 떨어지고 표면물성이 저하된다.

본 발명에 있어서, 상기 광개시제는 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 벤조페논으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 선택하여 혼합사용할 수 있으며, 최종 코팅 조성물에 대하여 2~5중량% 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 5중량%를 초과하면 반응성은 증가하지만 미반응 광개시제가 남아서 오히려 최종 도막의 물성을 떨어뜨리는 문제가 있으며 2중량% 미만이면 경화속도가 감소하여 원하는 표면 물성을 얻기 힘들다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 경화는 질소(N₂)분위기하에서 실시될 수 있으며, 이 경우에는 사용하는 광개시제양을 그 사용량의 50~80중량%를 줄여도 경화속도와 표면 물성의 큰 저하없이 우수한 도막을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명에서 도막의 평활성과 이형성을 부여하기 위한 첨가제로는 실리콘 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하며, 그 사용량은 0.2~1.0중량%가 바람직하다.

본 발명에 있어서 내열성을 증가시키기 위해 산화방지제를 사용할 수 있으며, 그 중 이가녹스(Irganox) 1076, 1035(Ciba-Geigy사) 등이 효과적으로 사용될 수 있고, 사용량은 0.3~0.5중량%가 가장 바람직하다.

또한 본 발명에 있어서 광택 조절과 내열성을 동시에 부여하기 위하여 실리카 소광제를 0.5~4.5중량% 사용할 수 있다.

상기 도막의 평활성과 이형성을 부여하기 위한 첨가제, 산화방지제, 및 소광제는 본 발명에 있어서 총합이 1~5중량% 사용하는 것이 상기 첨가제들의 효과를 나타내는데 가장 효과적이다.

이와 같은 본 발명에 따른 광경화 코팅 조성물을 이용하여, PVC 바닥재의 최상층에 20~50 μ m의 두께로 코팅 처리한 후, 자외선 경화시켜 내마모성, 내오염성, 내화학성이 향상되고 도막의 유연성을 크게 떨어뜨리지 않으면서도 담배불과 같이 순간적인 고온에서도 도막이 크게 손상되지 않은 내열성이 우수한 표면을 갖는 PVC 바닥재를 얻을 수 있다.

한편, 도막의 두께는 20 μ m 미만이면 우선적으로 PVC층이 순간적인 열에 의하여 손상을 받으며, 50 μ m 이상이면 도막이 수축되어 크랙이 발생할 우려가 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 구체적으로 살펴해보지만, 하기에 본 발명의 범주가 한정된 것은 아니다.

제조예 1

우레탄 아크릴레이트의 제조방법

온도계, 적가편넬(funnel), 테프론(teflon)으로 코팅된 자석막대, 자석교반기가 장착된 1ℓ의 4구 플라스크안에 건조된 공기 분위기하에 197.2g의 이소시아누레이트(1.0당량, 제품명:Coronate HX, Nippon Polyurethane사)와 0.3g의 촉매 디부틸틴 디라우릴레이트(DBTDL), 0.1g의 중합방지제 p-메톡시페놀, 1.1g의 산화방지제 이가녹스(Irganox) 1035를 넣고 50℃까지 승온시키면서 교반한다. 온도가 50℃가 되면 적가편넬을 통하여 114.5g(0.88당량)의 하이드록시프로필 아크릴레이트와 51.75g(0.15당량)의 N-(2-하이드록시에틸), (2-하이드록시-3-메타아크릴로일 옥시프로필), N,N-디메틸 암모늄 삼불소초산 염(유레이사, 상품명:Ultramer 5000)이 혼합된 용액을 반응온도가 60℃ 이하가 되도록 유지하면서 2시간 동안 천천히 떨어뜨리면서 교반한다. 교반이 완료되면 온도를 70~80℃로 유지하면서 약 2시간 동안 교반하고 IR 스펙트럼과 디부틸 아민을 이용한 적정으로 잔류 NCO 당량이 0.1%이하로 되면 반응을 종결시킨다. 반응이 종결되면 온도를 50℃ 이하로 내리고 제조된 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 점도를 줄이기 위하여 91.1g(20중량%)의 하이드록시 프로필 아크릴레이트를 넣고 다시 30분간 교반하여 우레탄 아크릴레이트를 제조한다. 제조된 우레탄 아크릴레이트의 점도는 2400cps(25℃)이었고, GPC를 이용하여 측정한 수평균분자량은 1750이었다.

제조예 2

N-(2-하이드록시에틸), (2-하이드록시-3-메타아크릴로일 옥시프로필), N,N-디메틸 암모늄 삼불소초산 염을 사용하지 않고 68.97g(0.53당량)의 하이드록시프로필 아크릴레이트와 172.0g(0.5당량)의 카프로락톤 변성 하이드록시 아크릴레이트(유니온카바이드사, 상품명 Tone M-100)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 반응시켜 우레탄 아크릴레이트를 합성하였으며, 이의 점도는 1800cps이고, 분자량은 2100을 나타낸다.

실시예 1

상기 제조예 1에서 제조된 우레탄 아크릴레이트를 40중량%, 멜라민 아크릴레이트(Akcros사, 상품명: Actilane 890) 10중량%, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA) 5중량%, 에폭시레이트 테트라브로모 비스페놀 A 디아크릴레이트(TBrDDA) 4중량%, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA) 10중량%, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(2-HPA) 12중량%, 이소보닐아크릴레이트(BOA) 10중량%, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤(시바-가이기사, 상품명: IRG 184) 3.5중량%, 실리콘 아크릴레이트(Tego사, 상품명: RAD 2200) 0.5중량%, 실리콘 아크릴레이트(BYK사, 상품명: BYK 371) 0.2중량%, 산화방지제(시바-가이기사, 상품명: Irganox 1035) 0.3중량%, 실리카 소광제(Degussa사, 상품명: TS 100) 4.5중량%를 혼합용기에 넣고 교반기 RPM 1000 정도에서 실리카 소광제를 완전히 분산시켜 광경화 조성물을 제조한 다음, 바코터(RDS Coating Rod) #12를 이용하여 PVC 바닥재위에 약 30 μ m(경화된 상태의 도막두께)의 두께로 코팅하고 벨트속도 6m/min, 광량 400mJ/cm²인 2개의 중압 수은램프로 이루어진 자외선 경화기를 2회 통과시킨 후의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 2

우레탄 아크릴레이트 35중량%, 멜라민 아크릴레이트(Akcros사, 상품명: Actilane 890) 15중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 광경화 코팅 조성물을 제조하고 경화시켰다.

실시예 3

트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA) 대신 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르-펜톡시-(2-하이드록시에틸메타아크릴레이트)시클로트리포스파젠 5중량% 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 광경화 코팅 조성물을 제조하고 경화시켰다.

비교예 1

멜라민 아크릴레이트를 사용하지 않고, 제조예 1의 우레탄 아크릴레이트 10중량%를 더 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 광경화 코팅 조성물을 제조하고 경화시켰다.

비교예 2

멜라민 아크릴레이트를 사용하지 않고 상기 제조예 2에서 제조된 우레탄 아크릴레이트 50중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 광경화 코팅 조성물을 제조하고 경화시켰다.

비교예 3

상기 제조예 2에서 제조된 우레탄 아크릴레이트 50중량%, 에폭시레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA) 5중량%, 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 6중량%, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA) 15중량%, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(2-HPA) 15중량%, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤(시바-가이기사, 상품명: IRG 184) 3.5중량%, 실리콘 아크릴레이트(Tego사, 상품명: RAD 2500) 0.5중량%, 실리콘 아크릴레이트(BYK사, 상품명: BYK 371) 0.2중량%, 산화방지제(시바-가이기사, 상품명: Irganox 1035) 0.3중량%, 실리카 소광제(Degussa사, 상품명: TS 100) 4.5중량%를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 광경화 코팅 조성물을 제조하고 경화시켰다.

상기 실시예 및 비교예에 따라 얻어진 코팅도막에 대해, 부착성, 광택, 내마모성, 내오염성, 유연성, 내화학성, 및 내열성을 하기의 방법으로 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	실시예1	실시예 2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예 3
부착력	100	100	100	100	100	100
내오염성	◎	◎	◎		△	△
내화학적성		◎	◎	△	△	△
내마모성	57mg	65mg	45mg	69mg	75mg	98mg
광택	22.0	24.5	19.2	19.4	18.2	15.0
유연성		△				◎
담배불에 대한 저항성	◎	◎	◎	△	△	×

부착력: 1mm폭으로 바둑판 모양의 눈금 100개를 낸 뒤, 3M스카치 테이프로 5회 반복해서 떼어낸 후, 남은 코팅층의 수.

내오염성: 검은색 유성매직으로 표시한 다음 24시간 방치 후, 에탄올 세척시 표면 흔적이 전혀 없으면 ◎, 작은 흔적이 남으면 ◡, 지워지나 흔적이 남으면 △, 전혀 지워지지 않으면 ×로 표시.

내화학적성: 메틸에틸케톤(MEK) 마찰 시험 100회 실시 후, 도막의 외관을 관찰하여 전혀 변화가 없으면 ◎, 미세한 표면 손상이 있으면 ◡, 표면 손상이 있으면 △, 표면 손상이 크면 ×로 표시.

내마모성: CS-17 wheel과 1000g 추가 달린 내마모성(Taber abrasion) 측정기를 이용하여 코팅된 PVC 바닥재 표면을 1000번 회전시키면서 측정 전후의 무게 차이 측정.

광택: 미니그로스(MINIGLOSS) 101N Gloss 미터(60 °)로 각방향 측정 후, 평균값 기록.

유연성: 코팅된 PVC 바닥재를 5회 반복하여 코팅 안쪽으로 180°굽히고 다시 바깥쪽으로 180°굽혀서 크랙이 발생하는 정도에 따라 크랙이 전혀 발생하지 않으면 ◎, 미세한 크랙이 약간 발생하면 ◡, 미세한 크랙이 발생하면 △, 크랙이 크게 발생하면 ×로 표시.

담배불에 대한 저항성: 동일한 흡입력으로 점화시킨 담배불을 표면과 수평으로 놓아 120초간 방치한 후, 도막을 에탄올로 닦고 표면의 손상 정도를 5회 반복 관찰하여 코팅 표면에 변화가 거의 없으면 ◎, 코팅표면에 미세한 손상이 있으면 ◡, 코팅 표면이 노랗게 되거나 검게 타 있으면 △, 코팅 표면 뿐만 아니라 PVC층이 녹으면 ×로 표시.

발명의 효과

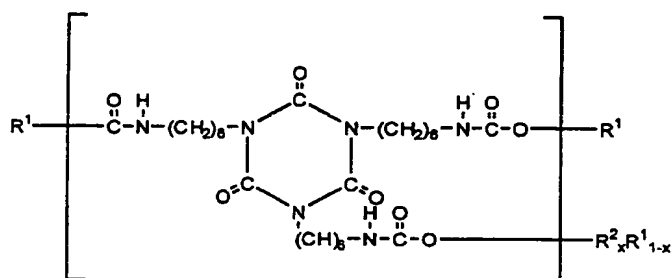
상기 실시예 및 비교예를 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물로 코팅한 바닥재는 내열성이 우수하여 담배불과 같은 순간적 고온에 대한 저항성이 크게 향상되었고 유연성에 큰 감소없이 내오염성, 내화학적성, 내마모성이 향상된 도막을 얻을 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 우레탄 아크릴레이트와 멜라민 아크릴레이트를 혼합한 광경화형 올리고머 40~60중량%, 내열성과 난연성을 갖는 이관능성 이상의 반응성 모노머 10~15중량%, 단관능성에서부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제 20~35중량%, 광개시제 2~5중량% 및 산화방지제 및 소광제 등을 포함하는 첨가제 1~5중량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물.

화학식 1



여기서, x는 0.1 내지 0.5 사이의 실수이고,

R¹은 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 또는,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{CH}_2)_m\text{O}-$ 이며,

R²는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{CH}_2)_m\text{O}-$ 이며,

여기서, R³는 수소 또는 메틸기이고, n은 2 내지 6의 정수이며, m은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 우레탄 아크릴레이트 대 멜라민 아크릴레이트의 함량비는 중량비로 2:1~5:1임을 특징으로 하는 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 내열성과 난연성을 가지는 이관능성 이상의 반응성 모노머는 에톡시레이트 테트라브로모 비스페놀 A 디아크릴레이트(TBrDDA), 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THICTA), 2,2,4,4,6,6-헥사키스(2-하이드록시에틸메타아크릴레이트)시클로트리포스파젠, (트리플루오르에톡시)(2-하이드록시에틸메타아크릴레이트)시클로트리포스파젠, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르-1-펜톡시-(2-히드록시에틸메타아크릴

레이트)시클로트리포스파젠, 3-메타아크릴로일옥시프로필 트리메톡시실란(MPTMS)과 알콜에 분산된 10~20nm입자 크기의 콜로이드 실리카와의 가수분해 반응으로 얻어진 실란 변성 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 선택된 것임을 특징으로 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 단관능성부터 다관능성을 갖는 반응성 희석제는 디펜타에리트올 헥사아크릴레이트(DPHA), 펜타에리트올 테트라 아크릴레이트(PETA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 에톡시레이트 트리메틸올 프로판 프리아크릴레이트(TMPEOTA), 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 에톡시레이트 헥산디올 디아크릴레이트(HDEODA), 2-히드록시프로필 아크릴레이트(2-HPA), 이소보닐 아크릴레이트(PEGDA)로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 광개시제가 1-하이드록시 시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 벤조페논으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 PVC 바닥재용 광경화 코팅 조성물.

청구항 6.

PVC 바닥재의 최상층에 상기 제1항 내지 제5항의 어느 한 항에 따른 광경화 코팅 조성물을 20~50 μ m의 두께로 코팅시켜 사용하는 방법.